

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-286783
(43)Date of publication of application : 19.10.1999

(51)Int.Cl. C23C 18/12
C01B 13/32

(21)Application number : 10-105486 (71)Applicant : KANSAI SHINGIJUTSU
KENKYUSHO:KK
(22)Date of filing : 31.03.1998 (72)Inventor : HORI MASANORI

(54) ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE COATING FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating film without need for any heat treatment at a high temp. to increase the hardness and scratching property of the film, capable of being formed even on the surface of a substrate of the plastic low in heat resistance, having sufficient hardness without adjusting the addition of a curing catalyst and good in stability of a coating material.

SOLUTION: One or ≥2 kinds of metallic compds. selected from the group consisting of a metal alkoxide a metal salt and a metallic org. acid salt are used as raw material and hydrolyzed. The metal hydroxide, metal oxide gel or metal oxide thus obtained and an org. polymer having such a functional group as a butyral group, hydroxyl group or acetyl group are used to form the org.-inorg. composite coating film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-286783

(43)公開日 平成11年(1999)10月19日

(51)Int.Cl.⁶

C 23 C 18/12
C 01 B 13/32

識別記号

F I

C 23 C 18/12
C 01 B 13/32

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平10-105486

(22)出願日

平成10年(1998) 3月31日

(71)出願人 591167430

株式会社関西新技術研究所

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2

(72)発明者 堀 正典

京都市下京区中堂寺南町17番地 株式会社

関西新技術研究所内

(74)代理人 弁理士 間宮 武雄

(54)【発明の名称】 有機・無機複合体被膜およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 膜硬度やスクラッチ性を向上させるために高温での熱処理を行う必要が無く、耐熱性の低いプラスチックなどの基材の表面にも形成することが可能で、硬化触媒の添加量を調整したりしなくとも十分な硬度を有し、コーティング材の安定性も良好である被膜を提供する。

【解決手段】 金属アルコキシド、金属塩および金属有機塩酸からなる群より選ばれた1種もしくは2種以上の金属化合物を原料としてその加水分解により得られる金属水酸化物、金属酸化物ゲルまたは金属酸化物とブチラール基、水酸基またはアセチル基の官能基を有する有機ポリマーとから有機・無機複合体被膜を形成した。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属アルコキシド、金属塩および金属有機酸塩からなる群より選ばれた1種もしくは2種以上の金属化合物を原料としてその加水分解により得られる金属水酸化物、金属酸化物ゲルまたは金属酸化物とブチラール基、水酸基またはアセチル基の官能基を有する有機ポリマーとから形成された有機・無機複合体被膜。

【請求項2】 金属水酸化物、金属酸化物ゲルまたは金属酸化物が、Li、B、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Ga、Ge、Pb、Sr、In、Sn、Sb、Cs、Ba、TiおよびBi、遷移金属ならびに希土類元素からなる群より選ばれた1種の元素の金属水酸化物、金属酸化物ゲルもしくは金属酸化物または2種以上の元素が組み合わされた金属水酸化物、金属酸化物ゲルもしくは金属酸化物の混合組成である請求項1記載の有機・無機複合体被膜。

【請求項3】 金属アルコキシド、金属塩または金属有機酸塩を加水分解して、重合度が5以上である金属酸化物前駆体ゾルを調製し、その金属酸化物前駆体ゾルに有機ポリマーを添加して塗布液を調製した後、その塗布液をフィルム状、板状または粒子状の基材に塗布して、基材の表面に有機・無機複合体被膜を形成することを特徴とする有機・無機複合体被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、フィルム状、板状あるいは粒子状のガラスやセラミックス、金属、プラスチック、木材などの基材の表面に被着形成される被膜、特に有機・無機複合体からなる被膜、ならびに、その有機・無機複合体被膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 フィルム状、板状あるいは粒子状のガラスやセラミックス、金属、木材などの基材の表面を保護して耐摩耗性や耐スクランチ性（耐擦傷性）を持たせたり、基材に着色、反射防止などの機能を付与したりする目的で、各種素材の加工品の表面に被膜を形成することが行われている。

【0003】 この種の被膜の形成材料としては、従来から多くの種類や組成のものが提案され実用化されている。それらの中には、テトラアルコキシシランなどの金属アルコキシドを原料とした加水分解・縮合物と被膜硬化用の触媒とを含むコーティング材（前駆体ゾル）がある。このコーティング材を基材の表面に塗布して室温でゲル膜を生成した後、そのゲル膜を熱処理することにより、縮合反応が進行して酸化物被膜が形成される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 テトラアルコキシシランなどの金属アルコキシドを原料として酸化物被膜を形成する場合、膜硬度やスクランチ性を向上させるためには、200℃以上の温度での熱処理を行う必要があり、

2

また、硬化触媒の添加量を調整する必要である。したがって、従来の方法では、被膜を形成しようとする基材が耐熱性の低いプラスチックなどの場合には、被膜を形成することが難しく、また、目的によっては十分な硬度の被膜を得ることが難しい。また、コーティング材には、シラノール等の水酸基が残存しているために、保存中に縮合反応が進行するため、コーティング材の安定性が悪い、といった問題点がある。

【0005】 この発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、膜硬度やスクランチ性を向上させるために高温での熱処理を行う必要が無くて、耐熱性の低いプラスチックなどの基材の表面にも形成することが可能であり、硬化触媒の添加量を調整したりしなくても、十分な硬度を有し、また、コーティング材の安定性も良好であるような被膜を提供すること、ならびに、そのような被膜を得ることができるような被膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 請求項1に係る発明は、金属アルコキシド、金属塩および金属有機酸塩からなる群より選ばれた1種もしくは2種以上の金属化合物を原料としてその加水分解により得られる金属水酸化物、金属酸化物ゲルまたは金属酸化物とブチラール基、水酸基またはアセチル基の官能基を有する有機ポリマーとから、有機・無機複合体被膜を形成したことを特徴とする。

【0007】 請求項2に係る発明は、請求項1記載の有機・無機複合体被膜において、金属水酸化物、金属酸化物ゲルまたは金属酸化物として、Li、B、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Ga、Ge、Pb、Sr、In、Sn、Sb、Cs、Ba、TiおよびBi、遷移金属ならびに希土類元素からなる群より選ばれた1種の元素の金属水酸化物、金属酸化物ゲルもしくは金属酸化物または2種以上の元素が組み合わされた金属水酸化物、金属酸化物ゲルもしくは金属酸化物の混合組成のものを用いたことを特徴とする。

【0008】 請求項3に係る発明は、金属アルコキシド、金属塩または金属有機酸塩を加水分解して、重合度が5以上である金属酸化物前駆体ゾルを調製し、その金属酸化物前駆体ゾルに有機ポリマーを添加して塗布液を調製した後、その塗布液をフィルム状、板状または粒子状の基材に塗布して、基材の表面に有機・無機複合体被膜を形成することを特徴とする。

【0009】 金属化合物を原料としてその加水分解により得られる金属水酸化物、金属酸化物ゲルまたは金属酸化物からなる膜は、焼成されていないと、膜中に微細な空隙が存在しており、このため、膜の緻密化が起こらず、膜硬度も上がらない。これに対し、請求項1に係る発明の有機・無機複合体被膜は、請求項2に記載されているような金属水酸化物、金属酸化物ゲルまたは金属酸

化物からなる膜中の微細な空隙が、金属水酸化物または金属酸化物のゾルと相溶性の良いブチラール基、水酸基またはアセチル基の官能基を有する有機ポリマーによって埋められ、このため、膜を焼成していなくても、被膜が緻密化していく、膜硬度も高くなりスクラッチ性が向上する。また、この有機・無機複合体被膜を形成するためのコーティング材には、シラノール等の水酸基が少なく、このため、コーティング材の安定性が良好である。

【0010】請求項3に係る発明の製造方法によると、請求項1に係る発明の有機・無機複合体被膜を基材の表面に形成することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、この発明の好適な実施形態について説明する。

【0012】この発明に係る有機・無機複合体被膜は、金属アルコキシド、金属塩および金属有機酸塩からなる群より選ばれた1種もしくは2種以上の金属化合物を原料としてその加水分解により得られる金属水酸化物、金属酸化物ゲルまたは金属酸化物と、ブチラール基、水酸基またはアセチル基の官能基を有する有機ポリマーとから形成されている。出発原料となる金属アルコキシド、金属塩または金属有機酸塩の種類は、特に限定されない。金属水酸化物、金属酸化物ゲルまたは金属酸化物は、例えば、Li、B、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Ga、Ge、Pb、Sr、In、Sn、Sb、Cs、Ba、TiおよびBi、遷移金属ならびに希土類元素からなる群より選ばれた1種の元素の金属水酸化物、金属酸化物ゲルもしくは金属酸化物または2種以上の元素が組み合わされた金属水酸化物、金属酸化物ゲルもしくは金属酸化物の混合組成であり、そのような金属水酸化物、金属酸化物ゲルもしくは金属酸化物が得られる原料を選んで使用すればよい。また、有機ポリマーの種類も、金属アルコキシド、金属塩または金属有機酸塩の加水分解によって得られる金属酸化物の前駆体ゾルと相溶性の良いものであればよく、特に限定されない。

【0013】ここで、例えば金属アルコキシドを原料としたコーティング液から作製された焼成前のゲル膜には、1nm～100nm程度の微細な空隙が存在しており、このため、膜の緻密化が起こらず、膜硬度も上がらないと考えられる。この有機・無機複合体被膜は、金属水酸化物、金属酸化物ゲルまたは金属酸化物からなる膜中の微細な空隙が有機ポリマーによって埋められ、このため、膜を特に焼成しなくとも、膜が緻密化していく、膜硬度も高くなりスクラッチ性が向上する。また、金属酸化物ゾルと有機ポリマーを含む溶液とを混合して調製される被膜形成用のコーティング材（塗布液）には、シラノール等の水酸基が少なく、このため、コーティング材の安定性も良好である。

【0014】この発明に係る有機・無機複合体被膜の好適な製造方法を説明すると、まず、金属アルコキシド、

金属塩または金属有機酸塩を加水分解して、重合度が5以上である金属酸化物前駆体ゾルを調製する。次に、金属酸化物前駆体ゾルに有機ポリマーを添加してコーティング材を調製し、その後に、コーティング材をフィルム状、板状または粒子状の基材に塗布して、基材の表面に有機・無機複合体被膜を形成する。このような製造方法によると、室温で形成される有機・無機複合体被膜の硬度を向上させることができ、また、コーティング材の安定性および成膜性を向上させることができる。なお、基材の表面に被膜を形成した後に、比較的低温、例えば100℃程度の温度で被膜を熱処理するようにしてもよく、このようにすると、より膜硬度が高くなりスクラッチ性が向上する。

【0015】

【実施例】この発明を実施例により具体的に説明する。なお、それぞれの実施例で得られた被膜は、いずれも透明な被膜である。

【0016】【実施例1】テトラエトキシシラン（TEOS）21gと0.1N塩酸水溶液7gおよびエタノール92gとを混合し、混合溶液を室温で5時間攪拌して、SiO₂ゾルを調製した。また、ブチラール樹脂（BX-1：積水化学工業の商品名）5gをメチルエチルケトン95gに溶解させて、ブチラール溶液を調製した。SiO₂ゾル50gとブチラール溶液2gとを混合して、塗布液を調製した。得られた塗布液をバーコートによりアルカリガラスの表面に塗布して、ガラス表面に成膜した。それを室温で24時間放置した後、爪スクラッチ試験を行った。この結果、被膜面に傷が付いた。このときの膜硬度は、鉛筆硬度で1H～2Hであった。

【0017】【実施例2】TEOS 21gと無水酢酸10gおよび0.1N塩酸水溶液0.5gとをエタノール30g中に投入し、混合溶液を室温で5時間攪拌して、溶液1を調製した。また、TEOS 21gをエタノール40gに溶解させて、溶液2を調製した。溶液1を50gと溶液2を50g混合し、混合溶液を室温で24時間攪拌して、TEOS重合体溶液を調製した。このTEOS重合体溶液50gと上記実施例1で調製されたブチラール溶液2gとを混合して、塗布液を調製した。この塗布液は、室温で1ヶ月間保存しても沈殿や白濁などの変化が認められなかった。得られた塗布液をバーコートによりアルカリガラスの表面に塗布して、ガラス表面に成膜した。それを室温で24時間放置した後、爪スクラッチ試験を行った。この結果、被膜面には傷が付かなかった。また、スチールワールにより加重500gで擦ると、被膜の表面に傷が認められた。このときの膜硬度は、鉛筆硬度で3H～4Hであった。

【0018】【実施例3】上記した実施例2で得られた塗布液をバーコートによりアルカリガラスの表面に塗布して、ガラス表面に成膜した後、それを100℃の温度で5時間熱処理し、その後に爪スクラッチ試験を行つ

た。この結果、被膜面には傷が付かなかった。また、スチールウールにより加重500gで10回擦っても、被膜の表面に傷は認められなかった。このときの膜硬度は、鉛筆硬度で6Hであった。

【0019】〔実施例4〕上記した実施例2で得られた塗布液をバーコートによりPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルムの表面に塗布して、フィルム表面に成膜した。それを室温で24時間放置した後、爪スクラッチ試験を行った。この結果、被膜面には傷が付かなかった。また、スチールウールにより加重500gで擦ると、被膜の表面に傷が認められた。

【0020】〔実施例5〕上記した実施例2で得られた塗布液をバーコートによりPETフィルムの表面に塗布して、フィルム表面に成膜した後、それを100℃の温度で5時間熱処理し、その後に爪スクラッチ試験を行った。この結果、被膜面には傷が付かなかった。また、スチールウールにより加重500gで10回擦っても、被膜の表面に傷は認められなかった。

【0021】〔実施例6〕アルコキシドシラン重合物(アトロンN si-500:日本曹達の商品名)50gに上記実施例1で調製されたブチラール溶液2gを混合して、塗布液を調製した。コーティング液3を作製した。この塗布液は、室温で1カ月間保存しても沈殿や白濁などの変化が認められなかった。得られた塗布液をバーコートによりアルカリガラスの表面に塗布して、ガラス表面に成膜した。それを室温で24時間放置した後、爪スクラッチ試験を行った。この結果、被膜面には傷が付かなかった。また、スチールウールにより加重500gで擦ると、被膜の表面に傷が認められた。このときの膜硬度は、鉛筆硬度で3H~4Hであった。

【0022】〔実施例7〕上記した実施例6で得られた

塗布液をバーコートによりアルカリガラスの表面に塗布して、ガラス表面に成膜した後、それを100℃の温度で5時間熱処理し、その後に爪スクラッチ試験を行った。この結果、被膜面には傷が付かなかった。また、スチールウールにより加重500gで10回擦っても、被膜の表面に傷は認められなかった。このときの膜硬度は、鉛筆硬度で6H~7Hであった。

【0023】〔実施例8〕上記した実施例6で得られた塗布液をバーコートによりPETフィルムの表面に塗布して、フィルム表面に成膜した後、それを100℃の温度で5時間熱処理し、その後に爪スクラッチ試験を行った。この結果、被膜面には傷が付かなかった。また、スチールウールにより加重500gで10回擦っても、被膜の表面に傷は認められなかった。

【0024】

【発明の効果】請求項1に係る発明の有機・無機複合体被膜は、それを製造する場合に、膜硬度やスクラッチ性を向上させるために高温での熱処理を行う必要が無く、このため、耐熱性の低いプラスチックなどの基材の表面20にも形成することが可能であり、また、硬化触媒の添加量を調整したりしなくとも、十分な硬度を有し、このため、作製プロセスが容易になる。また、この有機・無機複合体被膜を形成するためのコーティング材は、安定性を有していて長期間の保存が可能である。

【0025】請求項2に係る発明の有機・無機複合体被膜によると、請求項1に係る発明の上記効果が確実に得られる。

【0026】請求項3に係る発明の製造方法によると、請求項1に係る発明の有機・無機複合体被膜が好適に得られる。